

Das Archäometrielabor am Thüringischen Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie und dessen Nutzung für numismatische Fragestellungen

Mecking, Oliver
Schlapke, Mario

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 60, 2008,
S.97-109



Braunschweigische Wissenschaftliche Gesellschaft

Das Archäometrielabor am Thüringischen Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie und dessen Nutzung für numismatische Fragestellungen

OLIVER MECKING und MARIO SCHLAPKE

Im heutigen Thüringischen Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie gibt es seit 1964¹ ein Archäometrielabor, um die Zusammenarbeit zwischen Archäologen und der Naturwissenschaft auf eine sichere Grundlage zu stellen. Ein Teil der Fragen, die an das Labor herangetragen werden, befassen sich mit numismatischen Fragestellungen. Dabei stehen zwei Fragen im Vordergrund:

1. Die Legierungszusammensetzung
2. Oberflächenbehandlungen

Um diese Frage klären zu können, stehen zwei Messsysteme zur Verfügung: ein RFA-System² und eine ICP-MS.³ Da bei Münzen die Anforderung möglichst kleiner oder gar keiner Eingriffe ins Objekt vorzunehmen gestellt wird, muss darauf bei der Auswahl der Analysensysteme geachtet werden. Um dies zu ermöglichen, wird bei uns das RFA-System verwendet, weil damit zerstörungsfreie Analysen möglich sind.

Bei der RFA wird mit einem Röntgenstrahl auf die Probe geschossen. Aufgrund der hohen Energie des Röntgenstrahls schlägt er ein Elektron aus der untersten Schale des Atoms heraus. Diese „Elektronenlücke“ wird aufgefüllt, indem ein Elektron aus den obersten Schalen in die Lücke springt. Dabei wird Energie abgegeben (Fluoreszenzstrahlung), die vom System detektiert wird. Die Energie, die abgegeben wird, ist für jedes Element spezifisch. So kann über die Zuordnung der Energie bestimmt werden, welche Elemente in der Probe vorliegen. In den letzten Jahren hat sich die Möglichkeit ergeben, die Röntgenstrahlen in Glasfaserkapillaren zu bündeln. Dadurch können kleinste Messflecken realisiert werden. Bei unserer mikro-RFA beträgt der Messfleck 0,3 mm. Damit können nicht nur Fragen nach der Legierung, sondern auch technologische Fragestellungen geklärt werden. Die Probe wird zur Messung in eine Vakuumkammer gelegt und dann vermessen. Durch die Messung erfolgt an der Probe keine Veränderung und damit ist die Messung zerstörungsfrei.

¹ BLECK 1966, S. 7.

² Röntgenfluoreszenzanalyse.

³ Induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektroskopie.

Bei der Analyse dringt die Röntgenstrahlung sehr tief in die Probe ein. Die Fluoreszenzstrahlung hat aber nur eine sehr geringe Ausdringtiefe. Die Tiefe, aus der die Strahlung kommt, ist abhängig vom Material und liegt zwischen 2 und 300 μm .⁴ Damit wird nur die Zusammensetzung der Proben in der obersten Schicht gemessen. Dies ist bei allen Analysen zu beachten und kann zu Problemen oder Vorteilen führen.

Wenn Metallobjekte im Boden liegen, kommt es zu Korrosionserscheinungen, die an der Oberfläche die Materialzusammensetzung verändern. Dies kann bei Nichtberücksichtigung zu falschen Ergebnissen führen. Bei zinn- und silberhaltigen Legierungen gibt es eine Möglichkeit, die Korrosion zu überprüfen. Zinn und Silber haben im Fluoreszenzspektrum mehrere Linien. So hat Zinn bei 3,44 eV (SnLa) und 25,26 eV (SnKa)⁵ jeweils eine Linie. Die Ausdringtiefe der Strahlung ist abhängig von der Energie der Strahlung. Wenn die Energie der Strahlung höher ist, kommt die Strahlung aus größeren Tiefen. So kommt die Energie der energieschwachen Linie aus Tiefen von einigen μm , während die Energie von 25,26 eV aus Tiefen von 110–170 μm stammt.⁶ Damit kann z. B. bei Zinnbronzen kontrolliert werden, ob die Korrosion zu einer Anreicherung des Zinns an der Oberfläche geführt hat. Analog ist dies auch bei Silberlegierungen möglich, wenn bei diesen eine starke Korrosion aufgetreten ist. So kann auf eine einfache Art die Korrosion an metallischen Objekten abgeschätzt werden.

Wenn Korrosion auftritt, gibt es mit der mikro-RFA eine Möglichkeit mit kleinsten Eingriffen, trotzdem eine sichere Legierungsbestimmung zu ermöglichen. Da der Messfleck sehr klein ist, muss die Korrosion nur an einer kleinsten Stelle entfernt werden. Aus geometrischen Gründen der Messanordnung muss das theoretische Loch nur 0,6 μm im Durchmesser haben und dann ist eine sichere Bestimmung der Legierung bis in den Spurenelementbereich möglich. Andererseits gibt es die Möglichkeit, durch eine reine Oberflächenanalyse die Behandlungen der Oberfläche zu messen, um so Veränderungen an der Münze festzustellen.

Eine wichtige Eigenschaft der Münzen ist ihr Erscheinungsbild. Deshalb ist immer wieder entweder als Fälschung oder bei der eigentlichen Herstellung der Münzen versucht worden, das Erscheinungsbild der Münze zu verändern. Um eine Münze aus Silber erscheinen zu lassen, gibt es mehrere Möglichkeiten. Entweder kann auf die Münze ein silberner Überzug aufgebracht werden oder es kann durch andere Möglichkeiten versucht werden, einen silberfarbenen Überzug zu erzeugen. Ein

⁴ LINKE u. a. 2003, S. 378.

⁵ Es beschreibt, bei wie viel Elektronenvolt die einzelnen Linien gemessen werden. Die unterschiedlichen Linien entstehen, weil die Elektronen von unterschiedlichen Elektronenbahnen in die unterste Bahn zurückspringen.

⁶ STERN 1995, S. 321.

Beispiel beschreibt Plinius: „*Nach einer Erfindung der Gallier werden erzene [kupferne] Gegenstände mit weisem Blei [Zinn] so täuschend überzogen, dass man den Ueberzug kaum vom Silber unterscheiden kann, und solche Gegenstände führen den Namen Incocitilla.*“⁷ Da Zinn als Metall billiger war als Silber, war es eine einfache Möglichkeit, so einen silbernen Eindruck ohne große Kosten entstehen zu lassen. Diese Technik ging vom Übergang zum Mittelalter nicht verloren. In dem Werk *de diversis artibus* schreibt Theophilus an vier verschiedenen Stellen über die Verzinnung (Kapitel 72, 76, 81 und 92). Im Kapitel 72 schreibt er: *Es werden [ebenso] auch kupferne Bleche bearbeitet, indem man sie graviert, brüniert und schabt. Sie werden dann in eine Schale mit geschmolzenem Zinn getaucht, damit die freigeschabten Stellen weiß werden, als ob sie versilbert seien.*⁸ Wie die Proben im Detail vorbehandelt werden mussten, wird nicht beschrieben. Deshalb ist davon auszugehen, dass die Verzinnung eine allgemeine und bekannte Technik war, sodass sie nicht mehr beschrieben werden musste. Diese ist auch auf unterschiedlichen Proben nachgewiesen worden.⁹

Auch auf Münzen kann die Verzinnung auftreten.¹⁰ Um diese zu bestimmen, wurde nicht ein Punkt gemessen, sondern es wurde ein Raster von Punkten über die Münze gelegt. Bei diesem Mapping wird an jedem Punkt die Zusammensetzung bestimmt und dann für jedes Element in eine Farbe umgesetzt. Das heißt, wenn die Farbe schwarz ist, konnte dies Element nicht nachgewiesen werden. Bei weißen Tönen konnte das Element nachgewiesen werden und desto heller die Farbe ist desto mehr von dem Element liegt vor. Als ein Beispiel soll eine Münze aus Karstorf (Kreis Demmin, Mecklenburg Vorpommern)¹¹ gezeigt werden (**Abb. 1**).

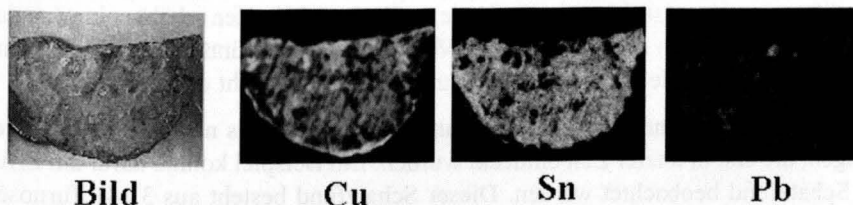


Abb.1: Map eines Bardowicker Denars Herzog Heinrichs des Löwen.

⁷ WITTSTEIN 1882, Buch 34, S. 105.

⁸ BREPOHL 1987, S. 221.

⁹ ANEMÜLLER 1999; TYLECOTE 1987; PLATHER u. a. 1995; RUTHENBERG 1996 u. a.

¹⁰ KRAFT 2005, S. 41.

¹¹ Herrn Dr. Ralf Wiechmann, Hamburg, wird herzlich für die Bereitstellung der Münze gedankt.

Bei dieser Münze handelt es sich um kupferne Nachprägung eines Bardowicker Denars Herzog Heinrichs des Löwen. Das Mapping der Münze zeigt auf der Oberfläche eine Zinnanreicherung. An einigen Stellen lässt sich das Grundmaterial erkennen, was aus Kupfer mit Blei besteht.

Eine Versilberung lässt sich auch an einer Fundmünze aus Thüringen zeigen. Es handelt sich um einen gefälschten $\frac{2}{3}$ Taler mit der Jahresangabe 1721 von Kurhan-nover.¹² Das Stück zeigt sich schon durch die fehlerhaften Umschriften und Kombination einer Jahreszahl mit einem verstorbenen Regenten als Fälschung (Abb. 2).

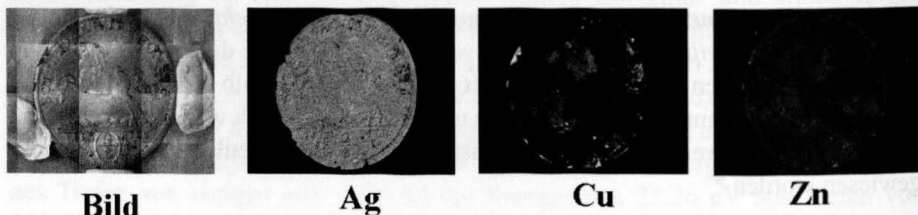


Abb. 2: Map eines gefälschten $\frac{2}{3}$ Talers von 1721.

Ein im Niedersächsischen Münzkabinett der Deutschen Bank in Hannover¹³ aufbewahrtes Münzmandat vom 22. August 1726 warnt vor diesen Stücken *dass sie aus purem Meßing verfertigt / und auswärts mit gar wenigem Silber überschmieret*; die dem Münzmeister Bastian Hille in der Münzstätte Rendsburg zugeschrieben werden. Bei dieser Münze besteht der Überzug aus Silber. An einigen Stellen sieht man das Grundmetall. Es kommt ein Messing zutage. Selbst an den Stellen, wo optisch nur Silber zu sehen ist, können die Werte an Zink und Kupfer erhöht sein, was darauf hindeutet, dass an diesen Stellen die Versilberung sehr dünn ist. Durch die dünne Versilberung kann die Fluoreszenzstrahlung die Silberschicht durchdringen.

Neben diesen bekannten Oberflächenmanipulationen gibt es noch weitere Erscheinungen, die erst in letzter Zeit entdeckt wurden. Ein Beispiel konnte dafür am Erfurter Schatzfund beobachtet werden. Dieser Schatzfund besteht aus 3.141 Turnosen, 14 Barren und über 600 Schmuckobjekten.¹⁴ Bis jetzt wurden 45 Münzen gemessen und zusätzlich noch dazu die Dichte bestimmt. Dabei ergaben sich Silbergehalte zwischen ca. 92 und 98,5 %. Die Blei-gehalte lagen zwischen 0,25 und 3,5 % (Abb. 3). Kupfer wurde in den Bereichen von 1,3 bis 4,35 und Gold konnte im Bereich von 0,3 bis 0,8 % nachgewiesen werden. Auch die mit untersuchten Barren unterschieden sich nicht von den untersuchten Münzen.

¹² Vgl. FIALA 1913, S. 414 f., Nr. 2840 f.

¹³ Herrn Dr. Reiner Cunz, Hannover, wird herzlich für die Hilfe bei der Bestimmung gedankt.

¹⁴ Für erste Informationen zum Fund wird auf STÜRZEBECKER/SCHLAPKE 2005 verwiesen.

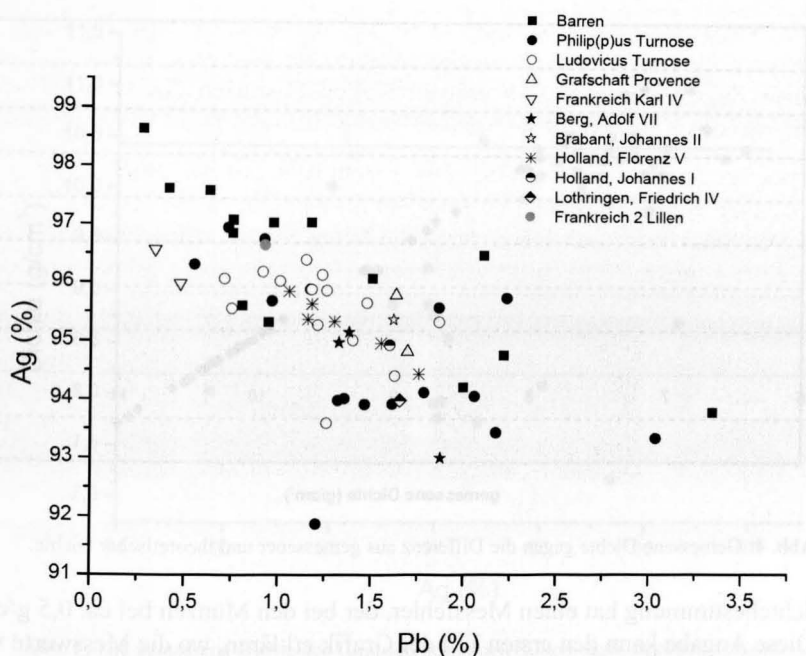


Abb. 3: Silber gegen Bleigehalte für die Barren und Turnosen aus Erfurt.

Eine andere Auffälligkeit ergibt sich, wenn man die Dichte der Münzen bestimmt. Aus einer Legierungszusammensetzung lässt sich eine theoretische Dichte berechnen.¹⁵ Es wurde dann als Nächstes die gemessene Dichte gegen die Abweichung von der bestimmten Dichte aufgetragen (Abb. 4).

¹⁵ KRAUT/STERN 2000.

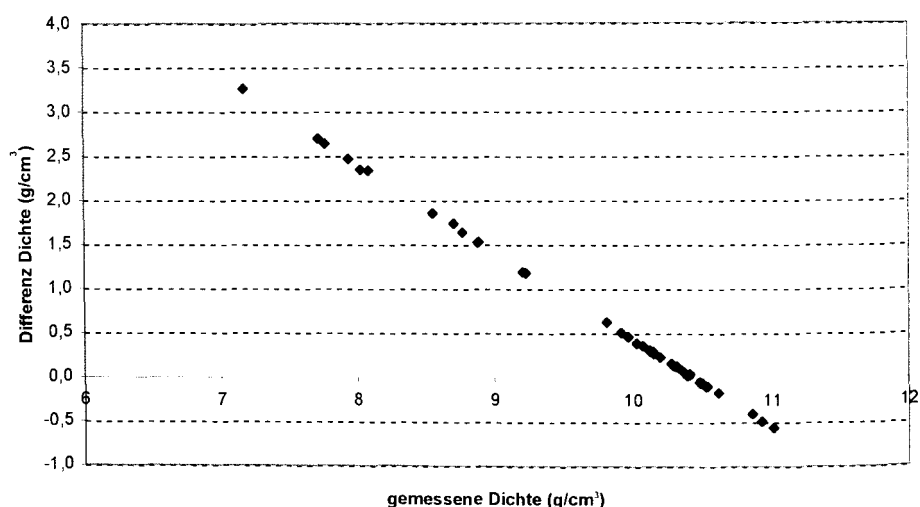


Abb. 4: Gemessene Dichte gegen die Differenz aus gemessener und theoretischer Dichte.

Die Dichtebestimmung hat einen Messfehler, der bei den Münzen bei ca. $0,5 \text{ g/cm}^3$ liegt. Diese Angabe kann den ersten Teil der Grafik erklären, wo die Messwerte von der theoretischen Dichte von Silber mit $10,4 \text{ g/cm}^3$ abweichen. Es gibt aber Münzen, die deutlich von dem Bestimmungsfehler abweichen. Im Extremfall wurde eine Dichte von 7 g/cm^3 bestimmt. Die Dichte von Kupfer liegt bei Cu: $8,96 \text{ g/cm}^3$. Das heißt, dass auch Kupfer oder Bronze nicht als Kern vorliegen kann, weil die Dichte des Objektes dafür zu klein ist (**siehe auch Abb. 5**).

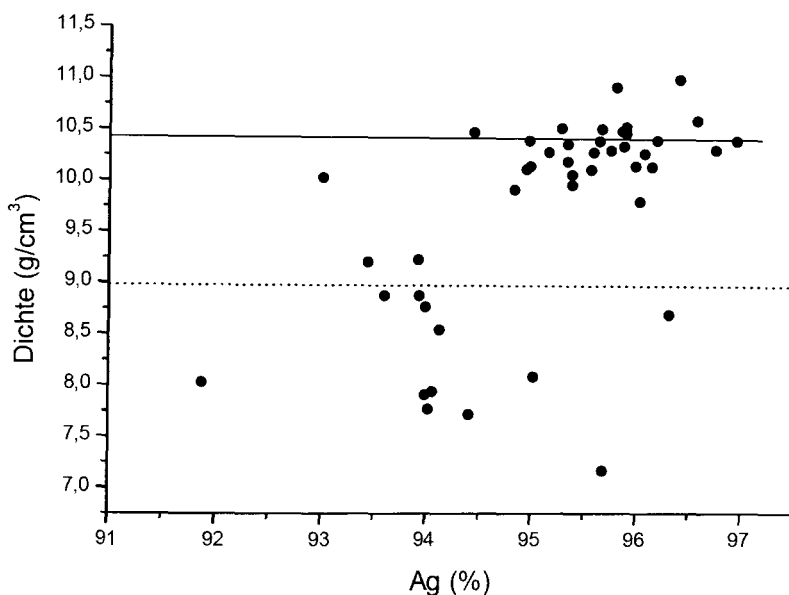


Abb. 5: Die gemessene Dichte der Turnosen gegen den Silbergehalt. Durchgezogene Linie: Dichte von Silber. Gepunktete Linie: Dichte von Kupfer.

Eine Möglichkeit, in die Münze hinein zu sehen, ergab sich, weil bei einigen Münzen ein kleiner Teil am Rand abgebrochen war. So konnte sowohl die Münzoberfläche als auch der Kern der Münze vermessen werden. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dargestellt und es ist zu erkennen, dass die Silbergehalte an der Oberfläche und in der Münze innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Aus Röntgenbildern ist ersichtlich, dass keine großen Blasen innerhalb der Münzen vorliegen. Deshalb ist die einzige mögliche Erklärung ein mikroporöses Silber. Für Goldmünzen¹⁶ und Silbermünzen¹⁷ wurden solche Erscheinungen beschrieben. In **Abb. 5** ist auch erkennbar, dass nicht nur die Dichten innerhalb der Münzen sich unterscheiden, sondern auch der Silbergehalt ist bei den Münzen mit den geringeren Dichten kleiner.

¹⁶ BURKHARDT u. a. 2002, S. 731.

¹⁷ STERN u. a. 1998, S. 238.

	Mittelwert der Analysen (%)	Analyse der Kantenbruchfläche (%)
Ag	96,31	96,72
Cu	2,47	1,91
Pb	0,55	1,07
Au	0,67	0,31

Tab. 1: Analysen einer Münze mit der Dichte von $8,7 \text{ g/cm}^3$.

Bei den mikroporösen Münzen liegt der Silbergehalt bei 94,2 %, während er bei den Münzen mit den erwarteten Dichten bei 95,6 % liegt. Analog dazu ist der Kupfergehalt bei den Münzen mit geringer Dichte erhöht und liegt bei 3,9 %, während er bei den anderen Münzen bei 2,61 % liegt. Die Gold- und Bleigehalte sind bei beiden Münzen ungefähr gleich. Durch das mikroporöse Silber kann es zu einer Einsparung an Material von bis zu 25 % kommen. Weiter auffällig ist, dass diese Münzen bis jetzt erst bei drei von zehn Prägeherren beobachtet wurden, wobei das Herzogtum Lothringen durch Friedrich IV. (1251–1303) nur mit einer Münze vertreten ist. Die anderen beiden Prägungen gehören zu der großen Gruppe der Turnosen der französischen Könige Ludwig IX. (1226–1270), Philipp III. (1270–1285) bis Philipp V. (1316–1322). Weitere Untersuchungen werden hier notwendig sein, um genauere Aussagen zum Umfang und Typenspektrum dieser Turnosen im Erfurter Fund zu ermöglichen.

Neben diesen oft weit reichenden interdisziplinären Fragestellungen, die im Rahmen längerfristiger Projekte untersucht werden, sind in der täglichen Zusammenarbeit zwischen Archäometrielabor und Numismatik vor allem naturwissenschaftliche Hinweise zur Bestimmung verschiedener numismatischer Objekte hilfreich. Ein Charakteristikum von Fundmünzen ist oft die schlechte Erhaltung der Stücke, die sowohl durch einen längeren Umlauf als auch in vielen Fällen durch die Lagerung im Boden begründet ist. Viele Stücke stammen aus Abfallsituationen und waren somit starken chemischen und auch mechanischen Belastungen ausgesetzt und sind dadurch nur noch fragmentarisch erhalten. Für eine Erstansprache ist eine Materialanalyse sehr hilfreich, ermöglicht sie doch eine Aussage, ob das für das Mittelalter und die frühe Neuzeit bestimmende Münzmetall Silber enthalten ist oder nicht. Die **Abb. 6** zeigt eine in Jena gefundene fragmentarische Brakteatenschale, die sich erst durch das Analyseergebnis Messing, klar von einem Brakteaten in der Art der unter Heinrich des Erlauchten (1221–1288) in der Markgrafschaft Meißen angefertigten, unterscheiden ließ.



Abb. 6: Rest einer Brakteatenschale aus Messing.

Bei vielen münzähnlichen vorrangig mittelalterlichen Fragmenten ohne sichtbare Prägung ergeben sich durch das Fehlen von Silber Ausschlusskriterien, die für eine Einordnung genutzt werden können. Auch moderne Prägungen, die im archäologischen Kontext geborgen werden und dort durchaus auch eine mit „alten“ Münzen vergleichbare Datierungsfunktion besitzen, erschließen sich durch eine Materialanalyse schneller einer Bestimmung. In **Abb. 7** wird der Rest eines Reichspfennigs gezeigt, der durch Brand- und Schmelzspuren sonst kaum bestimmbar wäre. Die Bestimmung konnte durch das Analyseergebnis Zink abgesichert werden.

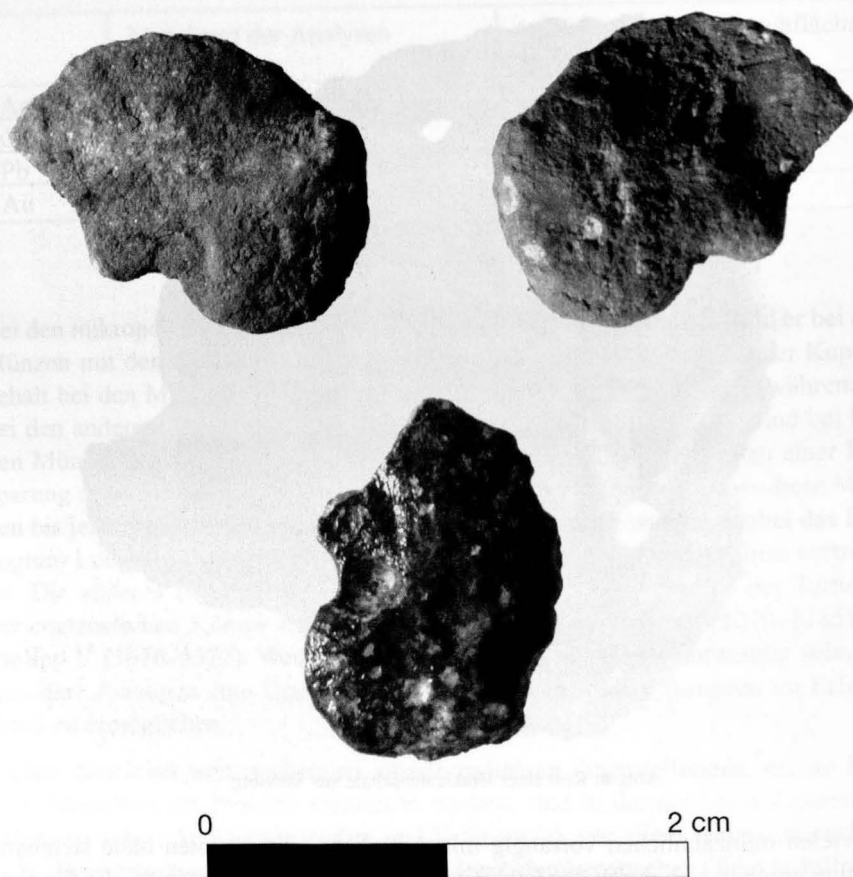


Abb. 7: Stark verschmolzener Reichspfennig (geprägt 1940–1945 [1946]).

Bei der Untersuchung eines neu aufgefundenen römischen Denars konnte die oben genannte Verzinnung auch im thüringischen Fundgut nachgewiesen werden. **Abb. 8** zeigt das einen 91 oder 92 geprägten Denar Domitians nachahmende Stück vor und nach der Restaurierung. Die nüchterne Bestimmung des Archäometrielabors *Verzinnung auf einer Bleibronze* macht deutlich, dass bisher pauschal nur als subaerat oder versilbert eingeordnete Stücke zukünftig hinsichtlich der verwendeten Plattierung bzw. des metallischen Überzugs genauer klassifiziert werden müssen.

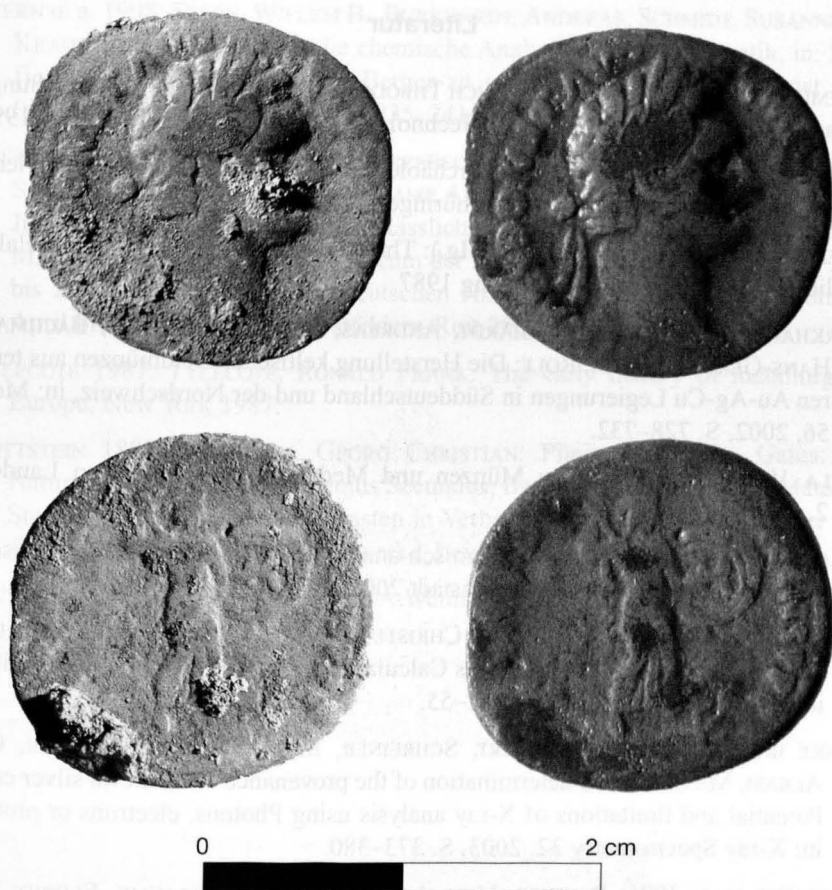


Abb. 8: Verzinnte Denarfälschung vor und nach der Restaurierung.

Eine enge Zusammenarbeit zwischen Archäometrie und Numismatik schon während der restauratorischen Bearbeitung von Fundmünzen und/oder Schatzfunden ermöglicht darüber hinaus auch die bessere Durchführung von Feingehaltsuntersuchungen, deren Oberflächenmesswerte oft durch den Einsatz von notwendigen chemischen Reinigungsverfahren verfälscht werden und meist zu hohe Gehalte an Silber liefern.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich durch eine enge Zusammenarbeit zwischen Archäometrie und Numismatik eine Vielzahl von Fragestellungen bearbeiten lassen und die Ergebnisse wechselseitig interpretiert werden können. Der Erkenntnisgewinn ist dabei nicht nur auf die beiden Fachgebiete beschränkt, sondern fließt auch in die archäologische und historische Interpretation von numismatischen Funden mit ein.

Literatur

- ANEMÜLLER 1999: ANEMÜLLER, ULRICH THEODOR: Metallkundliche Untersuchungen an Bronzebeilen, ein Beitrag zur Technologie der Bronzezeit, Düsseldorf 1999.
- BLECK 1966: BLECK, ROLF-DIETER: Archäologische Chemie, in: Chemie im Dienste der Urgeschichtsforschung, Alt-Thüringen 8, 1966, S. 8–19.
- BREPHOL 1987: BREPHOL, ERHARD (Hg.): Theophilus Presbyter und die mittelalterliche Goldschmiedekunst, Leipzig 1987.
- BURKHARDT u. a. 2002: BURKHARDT, ANDREAS, STERN, WILLEM B., BACHMANN, HANS-GERT und DEHN, ROLF: Die Herstellung keltischer Goldmünzen aus ternären Au-Ag-Cu Legierungen in Süddeutschland und der Nordschweiz, in: Metall 56, 2002, S. 728–732.
- FIALA 1913: FIALA, EDUARD: Münzen und Medaillen der Welfischen Lande 7. 2, Prag 1913.
- KRAFT 2005: KRAFT, GUNTHER: Chemisch-analytische Charakterisierung römischer Silbermünzen, Dissertation Darmstadt 2005.
- KRAUT/STERN 2000: KRAUT, JÜRGEN CHRISTIAN, STERN WILLEM B.: The Density of Gold-Silver-Copper Alloys and its Calculation from the Chemical Composition, in: Gold Bulletin 33, 2000, S. 52–55.
- LINKE u. a. 2003: LINKE, ROBERT, SCHREINER, MANFRED M., DEMORTIER, GUY, ALRAM, MICHAEL: The determination of the provenance of medieval silver coins, Potential and limitations of X-ray analysis using Photons, electrons or protons, in: X-ray Spectrometry 32, 2003, S. 373–380.
- PLATHNER u. a. 1995: PLATHER, UNN, ASTRUP, ERABETH, STRAUME, ELDRID: Norwegian rosette-brooches of the 3rd century A. D., Their construction, materials and technique, in: Journal of the Historical Metallurgy Society 29, 1995, S. 12–24.
- RUTHENBERG 1996: RUTHENBERG, KLAUS: Oberflächenveredlung, in: LINDGREN, UTA (Hg.): Europäische Technik im Mittelalter 800 bis 1200, Tradition und Innovation, Berlin 1996, S. 145 f.
- STERN 1995: STERN, WILLEM B.: On non-destructive analysis of gold objects, in: MORTEANI, GIULIO und NORTHOVER, JOHN PETER (Hg.): Prehistoric gold in Europe, Mines, metallurgy, and manufacture, Dordrecht 1995, Proceeding of the NATO Advanced Research Workshop on Prehistoric Gold in Europe, Seon, Germany, September 27–October 1, 1993 (= NATO ASI series, Series E, applied sciences 280), S. 317–328.

- STERN u. a. 1998: STERN, WILLEM B., BURKHARDT, ANDREAS, SCHMIDT, SUSANNE und KRAUT, Jürgen: Was leistet die chemische Analyse in der Numismatik, in: Mille fiori, Festschrift für Ludwig Berger zu seinem 65. Geburtstag, Augst 1998 (= Forschungen in Augst 25), S. 235–241.
- STÜRZEBECKER/SCHLAPKE 2005: STÜRZEBECKER, MARIA und SCHLAPKE, MARIO: Schatzfund von Erfurt, in: HAVERKAMP, ALFRED und BIRK, KARIN (Hg.): Europas Juden im Mittelalter, Katalog anlässlich der Ausstellung „Europas Juden im Mittelalter“ im Historischen Museum der Pfalz Speyer vom 19. November 2004 bis zum 20. März 2005, im Deutschen Historischen Museum Berlin vom 23. April bis 28. August 2005, Ostfildern-Ruit 2004, S. 220–223.
- TYLECOTE 1987: TYLECOTE, RONALD FRANK: The early history of metallurgy in Europe, New York 1987.
- WITTSTEIN 1882: WITTSTEIN, GEORG CHRISTIAN: Plinius Secundus, Gaius: Die Naturgeschichte des Cajus Plinius Secundus, Band 6, Buch 33/37: Von Metallen, Steinen und den bildenden Künsten in Verbindung mit der Geschichte der vorzüglichsten Künstler und Kunstwerke, Leipzig 1882.
- Abbildungsnachweis: Verfasser, TLDA Weimar (1–8).